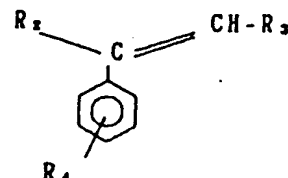
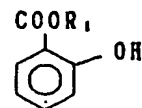


## (54) COLOR DEVELOPING SHEET FOR PRESSURE-SENSITIVE COPYING PAPER

- (11) 1-141785 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-300191 (22) 30.11.1987  
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) MAKOTO ASANO(5)  
 (51) Int. Cl. B41M5/12

**PURPOSE:** To prevent a deterioration of color developing ability during storage at high temperature by providing a color developing agent layer containing a multivalent metallized substance of salicylic acid resin of specific composition and a semi-synthesized solid acid with Mg component introduced in an acid-treated clay mineral on a support.

**CONSTITUTION:** Ester salicylate expressed by a formula I ( $R_1$  is a C1~12 alkyl group, an aralkyl group, an aryl group and a cycloalkyl group) is caused to react with a styrene derivative expressed by a formula II ( $R_2, R_3$  are H, a methyl group;  $R_4$  is H, a C1~4 alkyl group). Then a produced resin composition is subjected to hydrolysis. After this, a multivalent metallized substance of salicylic acid resin is obtained by reaction with a multivalent metallic salt. Then a color developing layer consisting of the multivalent metallized substance and a semi-synthesized solid acid with Mg and/or Al component introduced in an acid-treated clay mineral, is applied to from a color-developing sheet for pressure-sensitive copying paper.

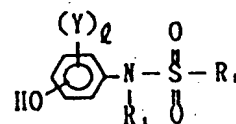


## (54) RECORDING MATERIAL

- (11) 1-141786 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-301683 (22) 30.11.1987  
 (71) KAO CORP (72) KOICHI NAKAMURA(4)  
 (51) Int. Cl. B41M5/18

**PURPOSE:** To increase the sensitivity of color development and stability of a color-developed image by forming a recording layer consisting of phenol compound as shown by a specific formula blended with an electron-accepting compound and an electron-donating leuco dye on a support.

**CONSTITUTION:** An electron-donating leuco dye and an electron-accepting compound shown by a formula I ( $R_1$  is H, a C1~8 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group and an alkenyl group;  $R_2$  is a C1~10 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, and an alkenyl group; Y is a halogen atom, a nitril group and a C1~4 alkyl group; and  $l$  is an integer of 0~2.) are atomized in the size of about several  $\mu\text{m}$  in a dispersant to prepare a coating liquid. This coating liquid is applied on a support such as paper or plastic film, and then is dried to form a recording layer. Thus a recording material is obtained.



## (54) SHEET WITH HIGH PHOTOPERMEABILITY HEAT TRANSFER COLORING LAYER

- (11) 1-141787 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-301715 (22) 30.11.1987  
 (71) MITA IND CO LTD (72) SHUJI KOMURA  
 (51) Int. Cl. B41M5/26

**PURPOSE:** To improve photopermeability by providing a wax layer and a thermoplastic resin layer containing a coloring material with a specific azodye coating a fine silica powder, on a methacrylate-acrylate copolymer film.

**CONSTITUTION:** A wax layer 22 is provided on heat-resistant resin film 20 and on the wax layer 22, a thermoplastic resin layer containing a coloring material consisting of azodye is laminated to form a high photopermeability colored sheet member. As thermoplastic resin constituting a thermoplastic resin layer, a methacrylate acrylate copolymer with max 1.50 of index of refraction need to be used. Further, a coloring material contained in the thermoplastic resin layer should be a material which is chemically coupled to the surface of fine silica powder with a particle diameter of max  $10\mu\text{m}$  through an aminosilane coupling agent or an azopigment with a coating of polyazodye.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-141786

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

1 0 8

庁内整理番号

6956-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)6月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 記録材料

⑮ 特 願 昭62-301683

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 中 村 浩 一 和歌山県和歌山市舟津町2丁目11-3  
⑰ 発 明 者 中 村 正 和歌山県和歌山市西浜1130  
⑰ 発 明 者 鈴 木 淳 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1  
⑰ 発 明 者 柳 秀 樹 和歌山県和歌山市西浜1130  
⑰ 発 明 者 山 崎 晴 正 和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19  
⑱ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 青 山 蓼 外 2 名

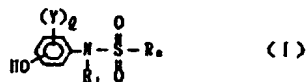
明 細 書

1. 発明の名称

記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 電子供与性顔色染料と電子受容性化合物とを使用する記録材料において、電子受容性化合物が式



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1〜8個を有し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基のいずれかを変え、

R<sub>1</sub>は、炭素数1〜10個を有し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基のいずれかを変え、

Yはハロゲン原子、ニトリル基、炭素数1〜4

のアルキル基のいずれかを変え、qは0〜2の整数である。]で表わされる化合物であることを特徴とする記録材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は電子供与性顔色染料と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した記録材料に関するものであり、特に、電子受容性化合物として特定の新規な化合物を用いた記録材料に関する。

本発明の記録材料は、感熱記録材料または感圧記録材料として有用であり、従来これらの記録方式が用いられる分野のほか、通電感熱記録シート、感光性記録シート、超音波記録シート、電子線記録シート、静電記録シート、感光性印刷版材等にも応用できる。

[従来の技術およびその問題点]

最近、情報記録分野においては、種々の記録方式が研究・開発され、実用に使われているが、中でも、感熱あるいは感圧記録材料は現像、定着等の煩雑な処置を施すことなく、比較的簡単な装置

で短時間に記録ができ、騒音の発生がなく、比較的安価である等の利点を有し、コンピューターのアウット、電卓等のプリンター、医療計測用のレコーダー、ファクシミリ、自動券売機、ラベル分野、複写等において広く用いられている。

これらの記録方式の基本原理は、電子供与性の無色染料と電子受容性化合物とが化学的に接触することにより染料が有色体に変化することにあると言われており、上記化学的な接触を熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することあるいは鉛筆等で押圧することにより行わせしめ発色画像を得ることができる。

上述の電子受容性化合物(一般に顕色剤と呼ばれる)としてはフェノール性OH基をもつ化合物が種々提案されている(例えば、特公昭40-9309号公報、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報、特公昭51-29830号公報、特開昭56-144193号公報等)。通常ビスフェノール系化合物や4-ヒドロキシ安息香酸エステル類等が実用に供されている。

いずれも性能の改善効果が不充分であったり、発色濃度が低下してしまう等の副次的な問題を生じる結果となっている。

#### [発明の目的]

本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、電子供与性無色染料と組み合わせて使用した時、発色感度が大きく、かつ、発色後の発色像の耐環境性、安定性が充分な記録材料を提供することである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、電子受容性化合物として、特定のスルホンアミド構造を有するフェール化合物を用いることにより、感熱または感圧記録材料特に感熱記録材料として好適な記録材料が得られることを見出し、本発明に至った。

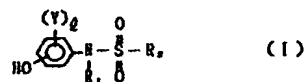
即ち、本発明は電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを使用する記録材料において、電子受容性化合物が式

これら顕色剤の望ましい特性として、

- (1)電子供与性無色染料と反応して高濃度の発色像を与える。
- (2)発色像が安定であり、経時、湿気、光等による退色が少ない。
- (3)水溶性が少ない。
- (4)昇華性がない。
- (5)工業的に製造が容易で、高収率・高純度で、比較的安価に得られる。

等が挙げられるが、上述のような従来の材料では、例えば熱応答性が低く、高速記録の際に充分な発色濃度が得られなかったり、記録後に発色像の濃度が経時的に低下したり、いわゆる粉吹きと呼ばれる白色粉末状物の表面析出が生じる等の問題があった。

このような欠点を補う方法として、増感剤または安定剤等を用いる方法が、例えば特開昭49-34842号公報、特開昭52-106746号公報、特開昭53-11036号公報、特開昭53-39139号公報等に記載されているが、い



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1〜8個を有し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基のいずれかを表わし、

R<sub>2</sub>は、炭素数1〜10個を有し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基のいずれかを表わし、

Yはハロゲン原子、ニトリル基、炭素数1〜4のアルキル基のいずれかを表わし、qは0〜2の整数である]で表わされる化合物であることを特徴とする記録材料を提供するものである。

式(1)で表わされる化合物としては、50℃以上、特に70〜200℃の融点を持つものが好ましい。

式(1)における置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はハロゲン原子

あるいは骨格中に酸素原子又はイオウ原子を1個以上含む基で置換されていてもよい。

更にR<sub>1</sub>又は/及びR<sub>2</sub>がアリール基である場合には、フェール性OH基をもつ基であってもよい。

以下に、式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

即ち、

・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-トリフルオロメタンスルホンアミド

・N-(3-ヒドロキシフェニル)-トリフルオロメタンスルホンアミド

・N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-メタンスルホンアミド

・N-(2-エチルヘキシル)-N-(4-ヒドロキシフェニル)-メタンスルホンアミド

・N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-(3-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-(3-ヒドロキシフェニル)-ヘキサンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサンスルホンアミド

・N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンスルホンアミド

・N-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド

・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド

・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロパンスルホンアミド

・N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-エチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド

・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-m-エチルベンゼンスルホンアミド

・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド

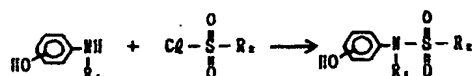
・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド

・N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド

・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-p-イソプロピルベンゼンスルホンアミド  
・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシ  
ベンゼンスルホンアミド  
・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-p-メトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-m-メトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシ  
ベンゼンスルホンアミド  
・N-ベンジル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-m-メトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エトキシ  
ベンゼンスルホンアミド  
・N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-p-エトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-m-エトキシベンゼンスルホンアミド

等)と混合して用いてもよい。

本発明で用いる上記化合物の合成法は特に限定されるものではなく、例えば通常のスルホンアミド化反応により、アミノフェノール化合物(又はその塩)とスルホン酸ハライド化合物とから得ることができる。例えば次式の如くである。



また、式(1)で $\text{R}_1 = \text{H}$ の化合物を予め合成した後、更に他の置換基 $\text{R}_1$ を導入する方法も可能である。上記原料であるアミノフェノール化合物としては、例えばp-アミノフェノール、p-メチルアミノフェノール、p-エチルアミノフェノール、p-トリフルオロメチルアミノフェノール、p-ブチルアミノフェノール、p-2-エチルヘキシルアミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール、m-アミノフェノール、m-メチルアミノフェノール、m-エチルアミノフェノール、m-ブチルアミノフェノール、m-ベンジルアミノフェ

・N-ベンジル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トリフルオロメトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-m-トリフルオロメトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トリフルオロメトキシベンゼンスルホンアミド  
・N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ヘキシルオキシベンゼンスルホンアミド  
・N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-ヘキシルオキシベンゼンスルホンアミド  
等である。

これらは、本発明における電子受容性化合物として、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、従来公知の電子受容性化合物(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル

ノール等が挙げられ、これらの塩酸塩、硫酸塩等の塩も使用することができる。

また、もう一方の原料であるスルホン酸ハライド化合物としては、トリフルオロメタンスルホン酸クロライド、メタンスルホン酸クロライド、エタンスルホン酸クロライド、2-プロパンスルホン酸クロライド、1-ブタンスルホン酸クロライド、1-ヘキサンスルホン酸クロライド、シクロヘキサンスルホン酸クロライド、ベンゼンスルホン酸クロライド、m-クロロベンゼンスルホン酸クロライド、p-クロロベンゼンスルホン酸クロライド、p-トルエンスルホン酸クロライド、p-エチルベンゼンスルホン酸クロライド、p-イソプロピルベンゼンスルホン酸クロライド、p-メトキシベンゼンスルホン酸クロライド、m-メトキシベンゼンスルホン酸クロライド、p-エトキシベンゼンスルホン酸クロライド、m-エトキシベンゼンスルホン酸クロライド、p-トリフルオロメトキシベンゼンスルホン酸クロライド、p-ヘキシルオキシ

シベンゼンスルホン酸クロライド、1-ナフタレンスルホン酸クロライド等の塩化物、あるいはこれらに対応する臭化物もしくはフッ化物が挙げられる。

本発明において用いられる電子供与性無色染料としては、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフラリド系等のロイコ染料が好ましく、単独または二種以上混合して用いられる。具体的には3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)-フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラ

ン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(N-(3'-トリフルオロメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-( $\alpha$ -トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-( $\alpha$ -クロロアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピ

ラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロロ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-p-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-p-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-p-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロロフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトリルイジノ)-7-(p- $\alpha$ -ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-ブromoフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニルフタリド、3-ジ(1-エチル-2-メチルインドール)-3-イル-フタリド、3-ジエチルアミノ-6-フェニル-7-アザフルオラン、3,3-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノ-フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)3-(p-ジベンジルアミノフェニル)フタリド、3

-(N-エチル-N-n-アミル)アミノ-6-メチル-7-アニロフルオラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

以上に述べた染料及び顔色剤は分散媒中で数ミクロンの粒径にまで微粒化して塗工液が作製される。その際分散媒としては一般に10%程度の濃度の水溶性高分子化合物の水溶液が用いられる。具体的には、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸共重合体等の合成高分子、アルギン酸ソーダ、カゼイン、ゼラチン等の水溶液が用いられ、分散はボールミル、サンドミル、アトライター等を用いて行われる。

上記水溶性高分子化合物は、塗工後、塗料成分を基材上に支持結合させるバインダーとしても機能するが、塗膜の耐水性を付与する目的で塗工液

酸アミド等を用いることができる。これらのワックス類は融点が40~120℃の範囲にあるものが好ましい。

これらの各成分を配合した塗工液は、紙、プラスチックフィルム等の基材表面にブレード、エアナイフ、ロールコーター、グラビア等の方式により塗工し、乾燥、平滑化処理することにより、本発明の記録材料が得られる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない、なお、実施例中に示す部及び％はすべて重量基準である。

#### 合成例1

p-アミノフェノール32.74g(0.3モル)をテトラヒドロフラン150mlに溶解し、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、1-ブタンスルホン酸クロライド23.49g(0.15モル)の塩化メチレン(150ml)溶液を10分間で滴下した。次にピリジン24.92g(0.315モル)を5分間で滴下し、

中に耐水化剤を加えたり、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルション等のポリマーエマルションを添加することもできる。

染料および顔色剤の塗工液には、必要に応じて各種の添加剤が加えられる。例えば、記録ヘッドの汚れ防止の目的でカオリン、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、微粒子状シリカ等の無機顔料が、また、ヘッドの走行性向上剤として脂肪酸、金属石鹸、具体的にはステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が添加される。

また、従来、顔色剤の融点が高い場合に、低融点の熱可塑性物質を添加することにより、感度を向上させることが行われているが、本発明においてもワックス類、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリオレフィンワックス、カルナバろう、木ろう、蜜ろう、米ぬかろう、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪

更に1-ブタンスルホン酸クロライド23.96g(0.153モル)の塩化メチレン(150ml)溶液を10分間で滴下し、1時間室温で攪拌を続けた後、昇温して1時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を順次5%塩酸、水続いて飽和食塩水で洗浄し、乾燥後、溶媒を留去して、白色粉末55.5gを得た(収率81%)。

これは分析の結果ほぼ純粋なN-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミドであった。

更にトルエン中から再結晶により精製し、融点を求めたところ89℃であった。

#### 合成例2

硫酸p-メチルアミノフェノール51.66g(0.15モル)とピリジン24.2g(0.306モル)をテトラヒドロフラン150mlに溶解し、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、p-トルエンスルホン酸クロライド28.6g(0.15モル)の塩化メチレン(100ml)溶液を、10分間で滴下した。次にピリジン24.92g(0.315モル)を5分間で滴下

し、更にp-トルエンスルホン酸クロライド30.03g(0.157モル)の塩化メチレン(100ml)溶液を10分間かけて滴下し、1時間室温で攪拌した後、昇温して2時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を水、続いて5%塩酸、飽和重炭酸ナトリウム水で洗浄し、乾燥後溶媒を留去して白色粉末73.3gを得た(収率88%)。これは分析の結果、目的とするN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドであった。

トルエン中からの再結晶により精製し、融点を求めたところ、138℃であった。

#### 実施例1

[A液] 3-N-メチル-N-シクロ ヘキシルアミノ-6-メチル -7-アニリノフルオラン	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20部
[B液] 合成例1で得られたN-(4- ヒドロキシフェニル)-ブ タンスルホンアミド	10部
炭酸カルシウム	10部

ルエンスルホンアミド(実施例6)、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド(実施例7)、N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド(実施例8)、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド(実施例9)、N-(3-ヒドロキシフェニル)、ブタンスルホンアミド(実施例10)を合成し、これらを用いる以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 比較例1

実施例1においてスルホンアミド化合物の代わりに4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 比較例2

[C液] ビスフェノールA	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20部
[D液] ステアリン酸アミド	10部
炭酸カルシウム	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部

C液及びD液をそれぞれ別々に平均粒径3μ以下

10%ポリビニルアルコール水溶液 10部

A液及びB液をそれぞれ別々に平均粒径3μ以下になるまでサンドミルで微粒化し、次にA液1部、B液3部を混合して塗工液を調製した。この塗工液を秤量50g/m<sup>2</sup>の市販上質紙に塗工(塗工量:固形分6g/m<sup>2</sup>)し、乾燥後スーパーカレンダ-にて平滑処理を施し、感熱記録材料を得た。

#### 実施例2

スルホンアミドとして、合成例2で得られたN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドを用いる以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 実施例3~10

合成例1又は2に準じて、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド(実施例3)、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド(実施例4)、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド(実施例5)、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-ト

下になるまでサンドミルで微粒化し、次に実施例1で調製したA液1部、C液3部、D液5部を混合して塗工液を調製した。この塗工液を用いて、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 比較例3

比較例2においてステアリン酸アミドの代わりにp-ベンジルビフェニルを用いた以外は比較例2と同様にして感熱記録材料を得た。

以上の各例で得られた感熱記録材料について、以下のようにして発色感度及び発色像安定性の評価を行った。結果を表-1および表-2に示す。

#### (評価方法)

##### ①発色感度

大倉電機(株)製、動的発色試験装置を用い、印字エネルギー0.45mJ/dotにて発色させ、その発色濃度をマクベスRD-918型濃度計(マクベス社製)で測定した。

##### ②発色像安定性

①で調製した発色サンプルを室内(25℃、








60%RH)に1か月放置した後、再度、発色濃度を測定し、その濃度の保持率を算出した。

表-2

比較例	電子受容性化合物	発色感度 (発色濃度)	発色像安定性 (濃度保持率)
1	4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	1.23	62.8
2	ビスフェノールA	1.08	82.8
3	"	1.20	70.5

表-1

実施例	式(I)のR <sub>1</sub>	電子受容性化合物			発色感度 (発色濃度)	発色像安定性 (濃度保持率)
		式(I)のR <sub>2</sub>	OH基の位置	融点		
1	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	パラ	89℃	1.46	95.3%
2	CH <sub>3</sub>		パラ	138	1.38	97.9
3	CH <sub>3</sub>		パラ	121	1.45	97.0
4	CH <sub>3</sub>		パラ	110	1.48	96.8
5	H		パラ	145	1.34	97.6
6	H		メタ	157	1.35	98.2
7	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	パラ	88	1.46	94.8
8	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	パラ	118	1.43	97.2
9	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	パラ	123	1.49	95.1
10	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	メタ	94	1.47	95.8

1) DSCにて測定

表からも明らかのように、本発明の感熱記録材料は、0.45mJ/dotという低印字エネルギーにもかかわらず、非常に優れた発色感度を示し、かつ発色像の安定性についても比較例に比べ有意に優れていた。

#### [発明の効果]

本発明によれば、特定のスルホンアミド構造を有するフェノール化合物を電子受容性化合物(顔色剤)として用いることにより、感熱記録材料として望ましい、優れた発色感度並びに発色像の安定性を示した。従って、本発明は感熱記録材料として種々の分野に応用することができる。

特許出願人 花王株式会社

代理人 弁理士 青山 保ほか2名